

jp02311438/pn

L1 ANSWER 1 OF 1 JAPIO COPYRIGHT 2003 JPO
ACCESSION NUMBER: 1990-311438 JAPIO
TITLE: NOVEL FLUORINE-CONTAINING COMPOUND, ITS PRODUCTION AND
USE
INVENTOR: OHARU KAZUYA; KANEKO ISAMU
PATENT ASSIGNEE(S): ASAHI GLASS CO LTD
PATENT INFORMATION:

PATENT NO	KIND	DATE	ERA	MAIN IPC

JP 02311438	A	19901227	Heisei	C07C043-17

APPLICATION INFORMATION

STN FORMAT: JP 1989-128681 19890524
ORIGINAL: JP01128681 Heisei
PRIORITY APPLN. INFO.: JP 1989-128681 19890524
SOURCE: PATENT ABSTRACTS OF JAPAN (CD-ROM), Unexamined
Applications, Vol. 1990
INT. PATENT CLASSIF.:
MAIN: C07C043-17
SECONDARY: C07C041-22; C07C041-24

ABSTRACT:

NEW MATERIAL: A compound of formula 1 (X and Y are each halogen except F).
EXAMPLE: 1,2 dichloro-1,1,2,4,4,5,5,6,7,7-decafluoro-3-oxa-heptene.
USE: Useful as a precursor of a monomer having two kinds of double bond
differing in reactivity from each other.
PREPARATION: The objective compound of the formula I can be obtained by
thermal decomposition of a compound of formula II (Z is F or OM; M is K or
Na). Specifically, perfluoroglutaryl fluoride is reacted with
hexafluoropropylene oxide followed by vapor pyrolysis to make a partial
thermal decomposition to form a compound of formula III. The double bond
in this compound is then protected with a halogen followed by further
thermal decomposition, thus obtaining the objective compound of the
formula I.
COPYRIGHT: (C) 1990, JPO&Japio

⑨ 日本国特許庁(JP)

訂正有り
⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A) 平2-311438

⑤ Int. Cl.³

C 07 C 43/17
41/22
41/24

識別記号

庁内整理番号

7419-4H

⑬ 公開 平成2年(1990)12月27日

審査請求 未請求 請求項の数 6 (全3頁)

⑭ 発明の名称 新規含フッ素化合物、その製造方法及び用途

⑮ 特 願 平1-128681

⑯ 出 願 平1(1989)5月24日

⑰ 発 明 者 大 春 一 也 神奈川県横浜市旭区柏町1-1-403

⑱ 発 明 者 金 子 勇 神奈川県大和市林間2-15-10

⑲ 出 願 人 旭硝子株式会社 東京都千代田区丸の内2丁目1番2号

⑳ 代 理 人 弁理士 内 田 明 外2名

明 細 書

1. 発明の名称

新規含フッ素化合物、その製造方法及び用途

2. 特許請求の範囲

1. 一般式



(式中、X及びYは同一または相異なり、フッ素を除くハロゲンから選ばれる。)

で表される新規含フッ素化合物

2. X, Yがともに塩素原子である請求項1の新規含フッ素化合物

3. 一般式



(式中、X及びYは同一または相異なり、フッ素を除くハロゲンから選ばれる。ZはFまたはOMであり、MはK, Naから選ばれる。)

を熱分解することの特徴とする



(式中、X及びYは同一または相異なり、フッ素を除くハロゲンから選ばれる。)

で表される新規含フッ素化合物の製造方法

4. X, Yがともに塩素原子である請求項3の製造方法

5. 一般式



(式中、X及びYは同一または相異なり、フッ素を除くハロゲンから選ばれる。)

と亜鉛等の脱ハロゲン化剤とを反応させて脱ハロゲン化させることを特徴とする

$CF_2=CFOCF_2CF_2CF=CF_2$ の製造方法

6. X, Yがともに塩素原子である請求項5の $CF_2=CFOCF_2CF_2CF=CF_2$ の製造方法

3. 発明の詳細な説明

[産業上の利用分野]

本発明は、新規含フッ素化合物、その製造方法及びそれを用いた $CF_2=CFOCF_2CF_2CF=CF_2$ の製造方法に関するものである。

[従来の技術]

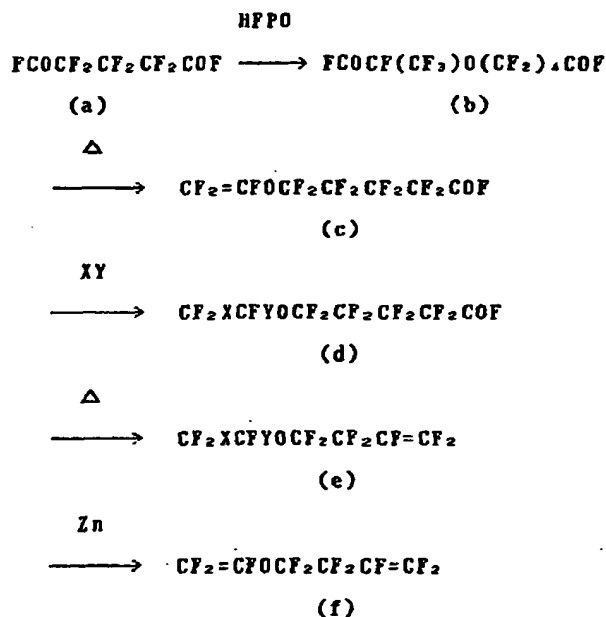
本発明の $\text{CF}_2\text{ClCFClOCF}_2\text{CF}_2\text{CF}=\text{CF}_2$ (1,2-ジクロロ-1,1,2,4,4,5,5,6,7,7-デカフルオロ-3-オキサ-6-ヘプテン) は、文献未載の新規化合物であり、二種類の反応性の異なる二重結合を有する化合物 ($\text{CF}_2=\text{CFOCF}_2\text{CF}_2\text{CF}=\text{CF}_2$, 1,1,2,4,4,5,5,6,7,7-デカフルオロ-3-オキサ-1,5-ヘプタジエン) の前駆体となり得る。

【発明の解決しようとする問題点】

従来知られていた $\text{CF}_2=\text{CFOCF}_2\text{CF}_2\text{CF}=\text{CF}_2$ の合成方法は、文献記載の (J.Org.Chem., 34, 1841 (1969)) ジカルボン酸のジカリウム塩の熱分解によるものであった。しかしこの方法では、蒸留等により分離不可能な異性体 $\text{CF}_2=\text{CFOCF}_2\text{CF}=\text{CF}_2$ を副生成物として生ずるために高純度のものは得られなかった。

【問題点を解決するための手段】

かくして本発明は、第一に、一般式 $\text{CF}_2\text{XCFYO}\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}=\text{CF}_2$ (式中、X及びYは同一または相異なり、フッ素を除くハロゲンから選ばれる。) で表される新規含フッ素化合物を提供するもの



即ち、パーフルオログルタリルフロリド(a)をヘキサフルオロプロピレンオキシド(HFPO)と1モルのみ反応させた後、気相熱分解を行い部分的に熱分解させた(c)を得、二重結合をハロ

であり、第二に、一般式 $\text{CF}_2\text{XCFYO}\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{C}(=\text{O})\text{Z}$ (式中、X及びYは同一または相異なり、フッ素を除くハロゲンから選ばれる。ZはFまたはOMであり、MはK, Naからえらばれる。) を熱分解することとを特徴とする $\text{CF}_2\text{XCFYO}\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}=\text{CF}_2$ (式中、X及びYは同一または相異なり、フッ素を除くハロゲンから選ばれる。) で表される新規含フッ素化合物の製造方法を新規に提供するものであり、第三に、一般式 $\text{CF}_2\text{XCFYOCF}_2\text{CF}_2\text{CF}=\text{CF}_2$ (式中、X及びYは同一または相異なり、フッ素を除くハロゲンから選ばれる。) と亜鉛等の脱ハロゲン化剤とを反応させて脱ハロゲン化させることを特徴とする $\text{CF}_2=\text{CFOCF}_2\text{CF}_2\text{CF}=\text{CF}_2$ の製造方法を新規に提供するものである。

本発明の新規含フッ素化合物は例えば次のように合成することが出来る。

ゲンで保護した後さらに熱分解を行うことによって新規含フッ素化合物(e)を得ることが出来る。また、この化合物を亜鉛等の脱ハロゲン化剤と反応させることにより含フッ素モノマーを得ることが出来る。

(b)の合成方法は、文献記載の通り (J.Org.Chem., 34, 1841 (1969)) パーフルオログルタリルフロリド(a)を金属フッ化物の作用のもと極性溶媒中ヘキサフルオロプロピレンオキシド(HFPA)とを1モルだけ反応させることにより得ることが出来る。この時の極性溶媒としては、例えばアセトニトリル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、1,4-ジオキサン等が挙げられる。反応温度は50〜30℃、好ましくは、20〜-20℃である。

(b)を250〜400℃、好ましくは280〜350℃の温度範囲で気相熱分解することにより(c)を得ることが出来る。ここで、反応温度が低い場合には交換率が低くなり、また高い場合には分解生成物量が多くなる。

(c) を溶媒中または無溶媒中、0~100℃でハロゲンと反応させることにより (d) を定量的に得ることができる。

本発明の新規含フッ素化合物(e) は、(d) の気相熱分解、もしくは(d) と水酸化アルカリとを反応させて得られるカルボン酸アルカリ塩の熱分解により得ることが出来る。気相熱分解における反応温度は、400~550℃であり、またカルボン酸アルカリ塩の熱分解における反応温度は150~300℃、好ましくは200~280℃である。

更に、(e) は極性溶媒中、亜鉛等の脱ハロゲン化剤を用いて脱ハロゲン化反応をさせることにより、含フッ素モノマー(f) を得ることが出来る。この反応における溶媒は、例えばジグリム、1,4-ジオキサン、メタノール等が好ましく使用される。また、脱ハロゲン化剤としては、亜鉛の他にナトリウム、マグネシウム、スズ、銅、鉄、水銀等が挙げられるが、反応速度及び価格の点から亜鉛が好ましく使用される。また、脱ハロゲン化剤のモル比は、(e) の2~6倍、

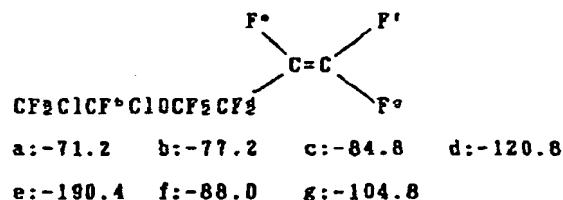
好ましくは3~4倍である。さらに反応温度は20~150℃、好ましくは30~100℃である。

[実施例]

実施例1.

十分に乾燥させた $\text{CF}_2\text{ClCFClOCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{COONa}$ 435g (1.00mol) を1000mlのフラスコに入れ減圧下 260℃で8時間熱分解を行い、-78℃のトラップに反応生成物を凝縮させる。蒸留により純粋な $\text{CF}_2\text{ClCFClOCF}_2\text{CF}_2\text{CF}=\text{CF}_2$ を332g (95%収率) 得た。

b.p. 124℃, $^1\text{F-NMR}$ (δ ppm, CFCl_3 基準, CDCl_3 中)



カップリング定数(Hz)

$\text{J F}^*\text{F}'=39$ $\text{J F}^*\text{F}^* = 118$ $\text{J F}'\text{F}^* = 51$

元素分析測定結果; F: 54.60%, C: 20.60%
(計算値; F: 54.44%, C: 20.65%)

実施例2.

攪拌機、還流コンデンサー、滴下ロートを備えた2000mlの四ツ口フラスコに亜鉛460g (7.03 mol)、1,4-ジオキサン900mlを入れ、90℃にする。そこへ $\text{CF}_2\text{XCFYOCF}_2\text{CF}_2\text{CF}=\text{CF}_2$ 628g (1.80 mol) をゆっくり滴下する。滴下終了後6時間還流熟成する。蒸留により生成物を抜き出した後、精留により純粋な $\text{CF}_2=\text{CFOCF}_2\text{CF}_2\text{CF}=\text{CF}_2$ を311g (62%収率) 得た。

[発明の効果]

本発明の新規含フッ素化合物は、反応性の異なる二種類の二重結合を有するモノマーの有効な前駆体となり得るという効果を有する。

代理人 内 田 明
代理人 萩 原 亮
代理人 安 西 篤 夫